

加入 TaC 对 Ti_3SiC_2 陶瓷材料性能的影响

杨祎诺, 尹洪峰, 刘百宽, 袁蝴蝶, 贾 换

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 西安 710055)

摘要: 采用反应热压烧结法制备了含有 20% TaC(质量分数,下同)的 TaC/ Ti_3SiC_2 材料,并对其相组成、力学性能和抗氧化性能进行了研究。结果表明:(1)随着热压温度的升高,试样的致密度、弯曲强度和断裂韧度有所提高;(2)20% TaC/ Ti_3SiC_2 材料抗氧化性能优于纯 Ti_3SiC_2 材料和 20% SiC/ Ti_3SiC_2 材料;(3)20% TaC/ Ti_3SiC_2 材料形成的氧化层分为两层,外层氧化物主要为 TiO_2 ,内层氧化物主要为 TiO_2 、 SiO_2 及 TiO_2 与 Ta_2O_5 的共熔物。

关键词: TaC; Ti_3SiC_2 陶瓷;力学性能;抗氧化性能

doi:10.3969/j.issn.1005-5053.2013.1.010

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2013)01-0056-05

Ti_3SiC_2 材料既有金属的特性,又具有陶瓷材料的性能,在常温下有很好的导热性能和导电性能,在高温下具有塑性,同时,有高的屈服强度,高熔点、高热稳定性。作为高温结构材料,其抗高温氧化性引起了研究者的关注。近年来,为了提高其综合性能,关于 Ti_3SiC_2 复合材料的研究逐渐增多,主要的研究体系有 SiC/ Ti_3SiC_2 , TiC/ Ti_3SiC_2 , Al_2O_3/Ti_3SiC_2 等^[1-7]。

碳化钽是一种杰出的过渡金属碳化物,具有优异的物理和化学性能,熔点高达 3880~4000℃。目前,TaC 更多地应用于耐烧蚀涂层领域,许多研究者通过 TaC 改性 C/C 复合材料基体或涂覆 TaC 涂层提高 C/C 复合材料的高温抗氧化性能^[8-10]。本工作采用反应热压烧结法制备含有 20% TaC/ Ti_3SiC_2 材料,并对其致密度、力学性能及抗氧化性能进行了研究。

1 试验过程

以 Ti 粉、SiC 粉、石墨和 TaC 粉为原料,采用反应热压烧结法制备了含 20% TaC(质量分数,下同)的 TaC/ Ti_3SiC_2 材料。将 Ti 粉、SiC 粉、石墨和 TaC 粉按质量比 11.8:3.2:1.0:4.0 进行配料,将粉料在

行星式球磨机中湿混 4 h,干燥后置于石墨磨具内进行热压烧结,烧结温度分别为 1500℃,1550℃,1600℃,升温速率为 10℃/min,热压压力为 25 MPa,保温时间为 3 h,气氛条件为真空。

氧化性试样为 4 mm × 4 mm × 10 mm 块体,表面最终用 800#SiC 砂纸研磨,在酒精中以超声波方法清洗。热重分析在 TGA-16-20P 热重分析仪中进行,以 10℃/min 升温至预定温度保温 20 h,以获得不同温度下氧化增重随时间变化的曲线。

采用阿基米德法测试试样的显气孔率和体积密度。试样物相组成采用日本理学 DMAX-2400 型转靶 X-ray 衍射仪测定。利用 VEGA3 TESCAN 型扫描电镜观察试样的显微结构。弯曲强度和断裂韧度在 DWD-5 微机控制电子万能试验机上进行,采用三点弯曲法测定试样的弯曲强度,单边切口梁法测定试样的断裂韧度。

2 结果与讨论

2.1 热压温度对 20% TaC/ Ti_3SiC_2 相组成和致密度的影响

图 1 为不同热压温度烧结后 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样的 XRD 图谱。从图中可以看出,试样的主晶相为 Ti_3SiC_2 相,同时还有少量的 TiC 相生成。随着热压温度的升高, Ti_3SiC_2 的主峰强度逐渐增强;TiC 与 TaC 产生固溶现象,生成 $TaTiC_2$ 固溶体,该固溶体主峰位置与 TiC 主峰重合,故 TiC 峰强度逐渐增强。

收稿日期: 2012-06-29; 修订日期: 2012-09-17

基金项目:陕西省教育厅专项教研项目(01JK174)

作者简介:杨祎诺(1988—),女,硕士,主要从事高温结构陶瓷材料的研究,(E-mail)wityyn@163.com。

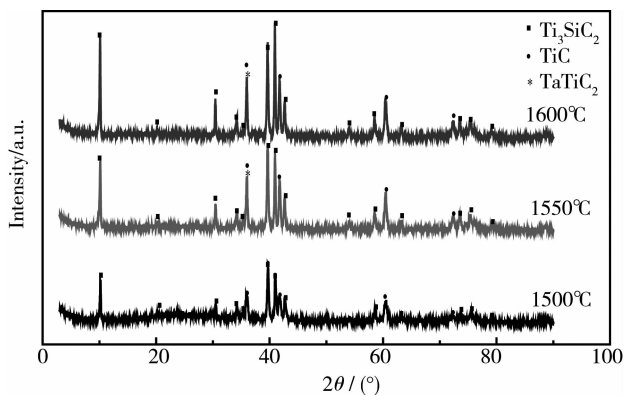


图 1 不同热压温度烧结后试样的 X 射线谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples hot pressed at different temperatures

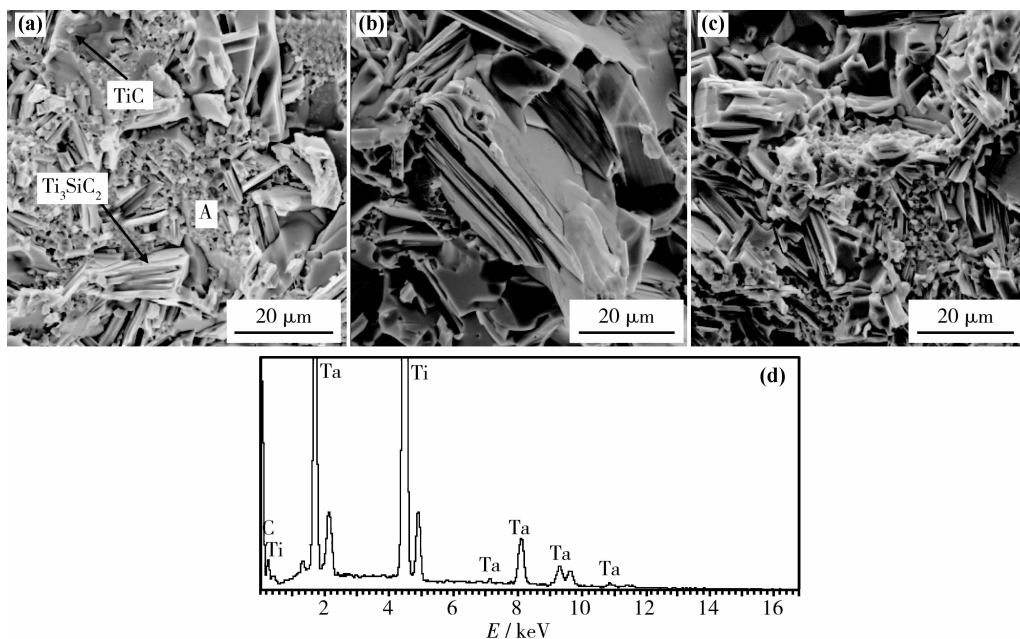
表 1 20% TaC/ Ti_3SiC_2 的体积密度和显气孔率Table 1 Volume density and apparent porosity of 20% TaC/ Ti_3SiC_2

Temperature/ °C	Volume density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Apparent porosity/ %
1500°C	5.29	0.76
1550°C	5.35	0.63
1600°C	5.37	0.43

表 1 给出了不同热压温度下 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样的体积密度和显气孔率。可见随着热压温度的升高,体积密度逐渐增大,显气孔率逐渐减小。根据混合法则计算得到的理论密度为 $5.24 g/cm^3$,

而实际测得的体积密度均大于该理论密度,主要有三方面原因:1)热压温度的升高有利于促进材料致密化;2)在热压过程中出现固溶现象,固溶体 TaTiC₂ 主要分布在层状结构 Ti_3SiC_2 周围,以小颗粒形式存在,大大减小 Ti_3SiC_2 之间的间隙,提高致密度;3)由于存在 TiC 相,并且其理论密度高于 Ti_3SiC_2 的理论密度,故对材料体积密度的增大有贡献。

图 2 为不同热压温度下试样的断口形貌。从图 2 中可看到,主晶相为层状结构的 Ti_3SiC_2 晶粒,颗粒状物质为 TaTiC₂ 固溶体,同时含有一部分小颗粒状的 Ti_3SiC_2 ,与 Ti_3SiC_2 相伴生成的 TiC 小晶粒一部分镶嵌在层状结构中,另一部分包含在小颗粒状 Ti_3SiC_2 中。层状结构的晶粒尺寸较大,相互交错,其断裂方式主要为穿晶断裂,而颗粒状结构的晶粒尺寸较小,其断裂方式主要为颗粒拔出和沿晶断裂。图 2(a)为热压温度为 1500°C 的试样断口形貌图,根据能谱分析,图中 A 点处为固溶体 TaTiC₂。在图 2(b)中明显可观察到层状结构的 Ti_3SiC_2 晶粒的弯折,通过晶粒的扭曲变形,可以缓解应力集中。由图 2(c)中可见 TiC 颗粒被拔出后在层状 Ti_3SiC_2 颗粒上留下许多圆形凹坑,由于颗粒拔出过程消耗能量,从而对钝化有贡献。同时层状结构能促使裂纹的偏转,颗粒镶嵌在其中能阻碍基体内的位错滑移,从而达到强化增韧的效果。

图 2 不同热压温度下 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样断口形貌图

(a) 1500°C ; (b) 1550°C ; (c) 1600°C ; (d) A 点能谱分析

Fig. 2 Fracture morphology of 20% TaC/ Ti_3SiC_2 at different temperatures

(a) sample at 1500°C ; (b) sample at 1550°C ; (c) sample at 1600°C ; (d) EDS of point A

2.2 热压温度对 20% TaC/Ti₃SiC₂ 力学性能的影响

表 2 热压温度对 20% TaC/Ti₃SiC₂ 力学性能的影响

Table 2 Effect of hot pressing temperature on the mechanical properties of 20% TaC/Ti₃SiC₂

Temperature/ °C	Flexural strength/ MPa	Fracture toughness/ (MPa · m ^{1/2})
1500	192.90	3.29
1550	304.28	3.75
1600	391.79	4.07

由表 2 可见随着热压温度的升高,试样的弯曲强度和断裂韧性逐渐增大。由于升高热压温度有利于促进材料致密化,从而有利于提高材料的弯曲强度和断裂韧性。此外,随着热压温度的升高,颗粒状 Ti₃SiC₂ 逐渐长大,层状 Ti₃SiC₂ 大晶粒增多,这样材料容易发生晶面滑移和晶粒弯折,这些均有利于断裂韧性的提高^[2]。

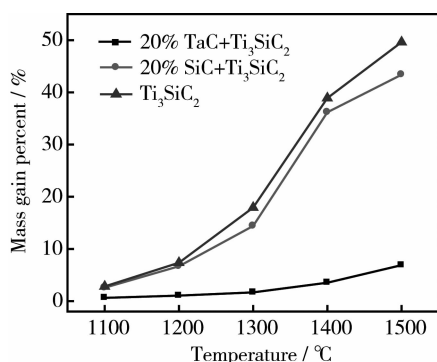


图 3 各试样在不同温度下氧化 20 h 后的增重百分比

Fig. 3 Mass gain per cent of different samples oxidized at 1100 – 1500°C for 20 h

2.3 恒温氧化行为

与本课题组之前所做的 20% SiC/Ti₃SiC₂ 材料抗氧化性实验结果对比^[11],得到图 3,即 20% TaC/Ti₃SiC₂ 试样与 20% SiC/Ti₃SiC₂ 试样和纯 Ti₃SiC₂ 试样在不同温度下氧化 20 h 后增重百分比对比图。从图中可以明显地看到,随着氧化温度的升高,三组试样在氧化 20 h 后的质量百分比均有所增大,温度越高,氧化速率越快,质量增加的越多。另外,也可清楚地看到三组试样中,20% TaC/Ti₃SiC₂ 试样的增重远远小于其他两组试样,即该材料的抗氧化性能明显优于其他两种材料,并且氧化温度越高,这种作用愈明显。

图 4 为 20% TaC/Ti₃SiC₂ 和 20% SiC/Ti₃SiC₂ 试

样在 1300°C 氧化后氧化层 SEM 图。从图 4 中可以看到 20% TaC/Ti₃SiC₂ 试样氧化层厚度约为 50 μm,20% SiC/Ti₃SiC₂ 试样氧化层厚度约为 229.7 μm。这直观地说明了 20% TaC/Ti₃SiC₂ 材料的抗氧化性能优于 20% SiC/Ti₃SiC₂ 材料。

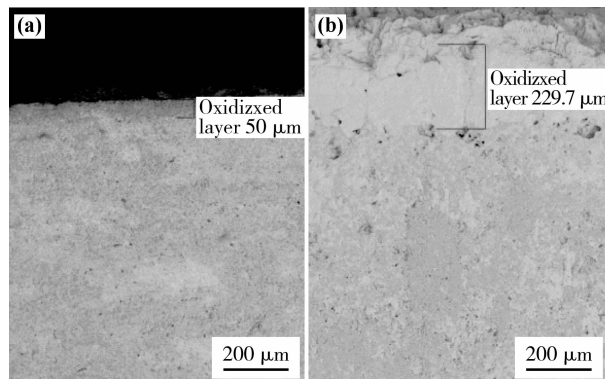


图 4 20% TaC/Ti₃SiC₂ 和 20% SiC/Ti₃SiC₂ 试样

在 1300°C 氧化后氧化层 SEM 图

(a) 20% TaC/Ti₃SiC₂ (b) 20% SiC/Ti₃SiC₂

Fig. 4 SEM of 20% TaC/Ti₃SiC₂ and 20% SiC/Ti₃SiC₂ oxidized at 1300°C (a) 20% TaC/Ti₃SiC₂; (b) 20% SiC/Ti₃SiC₂

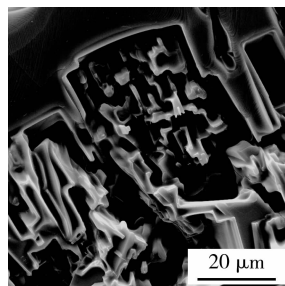


图 5 20% SiC/Ti₃SiC₂ 试样在 1300°C 氧化后表面形貌

Fig. 5 SEM images of 20% SiC/Ti₃SiC₂ oxidized at 1300°C

图 5 为 20% SiC/Ti₃SiC₂ 试样在 1300°C 氧化后表面形貌图。从图中可以看到,在 1300°C 氧化后,20% SiC/Ti₃SiC₂ 试样表面的蜂窝状结构明显,与图 7(c) 中在 1300°C 氧化后的 20% TaC/Ti₃SiC₂ 试样表面相比,孔洞较大,氧化层的致密度较低, O₂ 易通过氧化层将 Ti₃SiC₂ 基体氧化。因此,20% TaC/Ti₃SiC₂ 材料的抗氧化性能优于 20% SiC/Ti₃SiC₂ 材料。

2.4 氧化后相组成分析

对氧化后的试样进行相组成分析,图 6 为 20% TaC/Ti₃SiC₂ 试样在不同温度下氧化后的 XRD 图谱。从图中可以清楚看到,从 1100 ~ 1400°C,主晶相为 Ti₃SiC₂,其中含有少量的 TiO₂,

随着氧化温度的升高, Ti_3SiC_2 的主峰强度逐渐减弱, 到 1500℃ 时消失, 即 Ti_3SiC_2 被完全氧化; 而 TiO_2 的主峰强度逐渐增强, 到 1500℃ 时还出现少量 SiO_2 。1100 ~ 1400℃ 试样的氧化层很薄, 主要为 Ti_3SiC_2 的氧化, 加入的 TaC, 产生的氧化物为 Ta_2O_5 , 据李国栋等研究结果表明, TaC 在 900℃ 时已经被完全氧化为 Ta_2O_5 , Ta_2O_5 在 1500℃ 时会产生部分液相^[12]。由于在 XRD 图谱中未发现有该物相, 而根据图 8 中的对颗粒的能谱分析, 主峰为 Ti, Ta 和 O, 推测在低于 1500℃ 时, Ta_2O_5 与 TiO_2 共熔产生液相。

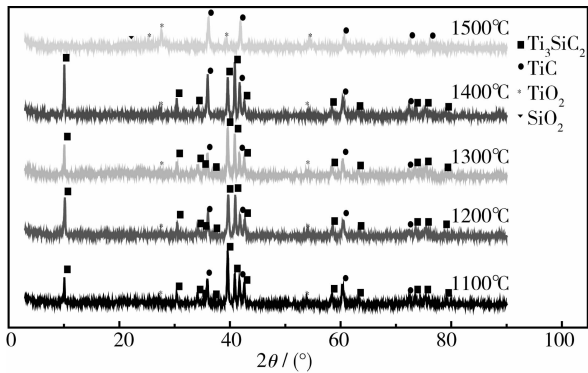


图 6 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样在不同温度下氧化后的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of 20% TaC/ Ti_3SiC_2 at different oxidation temperatures

2.5 氧化层显微结构分析

图 7 为 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样在不同温度下氧化 20 h 后的表面形貌。从图中可以看到, 氧化温度为 1100℃ 时, 试样表面由尺寸不一的颗粒组成, 并且存在较大空隙。随着温度的升高, 颗粒继续被氧化, 大颗粒表面出现少量液相并团聚在一起, 小颗粒逐渐长大, 颗粒间空隙逐渐变小。氧化温度达到 1400℃ 时, 产生大量液相, 空隙明显减少, 这种现象很好地说明了该物质具有更好的抗氧化性能, 并且与之前的推测: 在低于 1500℃ 时, Ta_2O_5 与 TiO_2 已共熔产生液相一致。在 1500℃ 时, 试样没有保持完整性, 故在此不分析。

图 8 为 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样在 1400℃ 氧化后氧化层的能谱分析。通过该分析可以看出氧化层分为两层, 外层氧化物主要为 TiO_2 , 内层氧化物主要为 TiO_2 、 SiO_2 及 TiO_2 与 Ta_2O_5 的共熔物, 由于内层中产生液相, 使颗粒间空隙减小, 形成较为致密的氧化层, 从而阻碍 O 进一步氧化 Ti_3SiC_2 , 提高抗氧化性能。

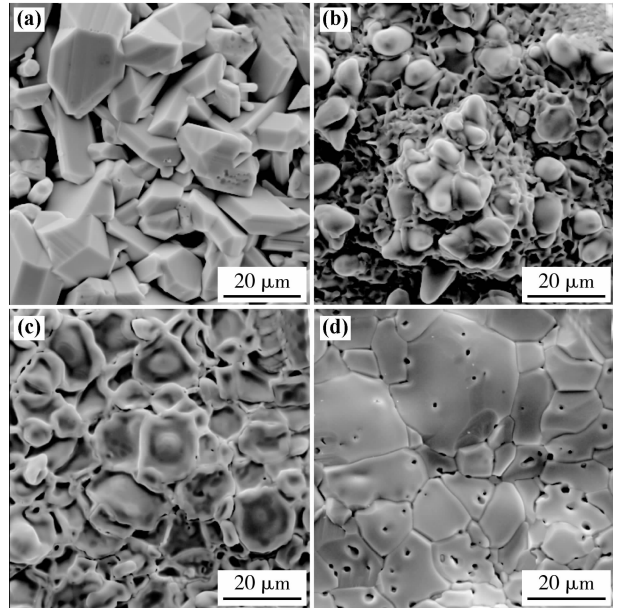


图 7 20% TaC/ Ti_3SiC_2 在不同温度下氧化后表面形貌
Fig. 7 SEM images of 20% TaC/ Ti_3SiC_2 at different oxidation temperatures (a) 1100℃; (b) 1200℃; (c) 1300℃; (d) 1400℃

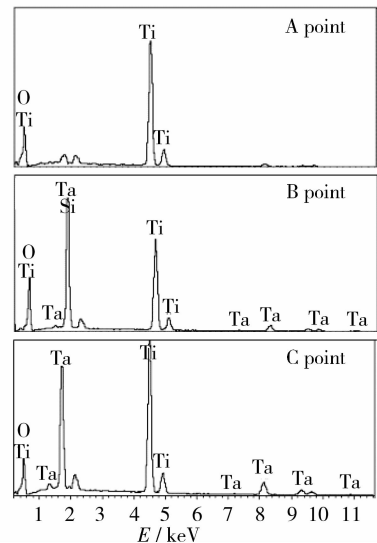
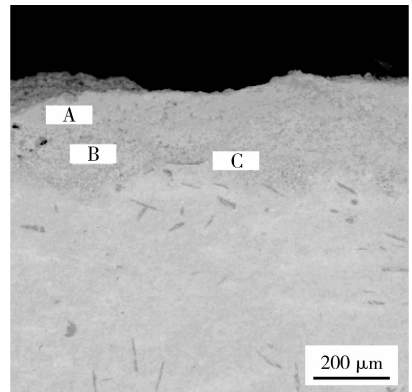


图 8 20% TaC/ Ti_3SiC_2 试样在 1400℃ 氧化后氧化层能谱分析

Fig. 8 EDS of 20% TaC/ Ti_3SiC_2 oxidized at 1400℃

3 结论

(1) 采用反应热压烧结法制备了 20% TaC/Ti₃SiC₂ 材料。随着热压温度的升高, 该材料的致密度、弯曲强度和断裂韧度有所提高。

(2) 20% TaC/Ti₃SiC₂ 材料抗氧化性能优于纯 Ti₃SiC₂ 材料和 20% SiC/Ti₃SiC₂ 材料。

(3) 20% TaC/Ti₃SiC₂ 材料形成的氧化层分为两层, 外层氧化物主要为 TiO₂, 内层氧化物主要为 TiO₂、SiO₂ 及 TiO₂ 与 Ta₂O₅ 的共熔物。

参考文献:

- [1] BARSOU M W, EL-RAGHY T, OGBUJI L. Oxidation of Ti₃SiC₂ in Air[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 2508 - 2516.
- [2] 李世波, 成来飞. 层状 Ti₃SiC₂ 陶瓷的组织结构及力学性能[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 20 - 24.
(LI S B, CHENG L F. Microstructure and mechanical properties of Ti₃SiC₂ ceramics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(6): 20 - 24.)
- [3] 尹洪峰, 范强, 任耘, 等. SiC 含量对 Ti₃SiC₂/SiC 复合材料性能的影响[J]. 航空材料学报, 2008, 28(6): 78 - 81.
(YIN H F, FAN Q, REN Y, *et al.* Effect of Content of SiC on Properties of Ti₃SiC₂/SiC Composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(6): 78 - 81.)
- [4] 朱达炎, 朱教群, 梅炳初, 等. Ti₃SiC₂/TiB₂ 复合材料的制备及其组织和力学性能[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(12): 1 - 4.
(ZHU D Y, ZHU J Q, MEI B C, *et al.* Fabrication Microstructure and Mechanical Properties of Ti₃SiC₂/TiB₂ Composites [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(12): 1 - 4.)
- [5] BENKO E, KLIMCZYK P, MACKIEWICZ S, *et al.* cBN - Ti₃SiC₂ Composites [J]. Diamond and Related Materi-

- als. 2004, 13: 521 - 525.
- [6] 尹洪峰, 任耘, 范强, 等. 反应热压烧结法制备 SiC/Ti₃SiC₂ 复合材料及其性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 70 - 73.
(YIN H F, REN Y, FAN Q, *et al.* Fabrication and properties of SiC/Ti₃SiC₂ composites by reactive hot pressing sintering [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 70 - 73.)
- [7] 刘波波, 王芬, 朱建锋, 等. Ti₃SiC₂/TiC 复相陶瓷原位合成的研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 14 - 16.
(LIU B B, WANG F, ZHU J F, *et al.* Synthesis of Ti₃SiC₂/TiC composite ceramics by in situ reactions [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(4): 14 - 16.)
- [8] 闰志巧, 肖鹏, 熊翔, 等. TaC 粉末/涂层制备技术的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 80 - 84.
(YAN Z Q, XIAO P, XIONG X, *et al.* Study on preparation techniques and developments of TaC powder/coating [J], Materials Review, 2005, 19(12): 80 - 84.)
- [9] 李江, 张红波, 熊翔, 等. C/C 复合材料表面 TaC 涂层的制备和生成机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(3): 496 - 499.
(LI J, ZHANG H B, XIONG X, *et al.* Preparation and formation mechanism of TaC coating on carbon/carbon composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(3): 496 - 499.)
- [10] ZHANG X H, HILMAS G E., FAHRENHOLTZ W G.. Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics [J]. Materials Science and Engineering, 2009, 501: 37 - 43.
- [11] 孙高磊, 尹洪峰, 董留兵, 等. Ti₃SiC₂/SiC 复合材料的抗高温氧化性研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5): 993 - 996.
(SUN G L, YIN H F, DONG L B, *et al.* High temperature oxidation resistance of Ti₃SiC₂/SiC composites [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(5): 993 - 996.)
- [12] 李国栋, 熊翔, 黄白云, 等. TaC 涂层的氧化特征与氧化机制[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(3): 360 - 367. (LI G D, XIONG X, HUANG B Y, *et al.* Oxidized characteristic and oxidized mechanism of TaC coating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(3): 360 - 367.)

Effect of Addition of TaC on Properties of Ti₃SiC₂ Ceramics

YANG Yi-nuo, YIN Hong-feng, LIU Bai-kuan, YUAN Hu-die, JIA Huan

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The material of 20% (mass fraction, same below) TaC/Ti₃SiC₂ was prepared by reactive hot pressing method. The phase constituent, mechanical properties and oxidation resistance were investigated. The results showed that: (1) The densification, flexural strength and fracture toughness of 20% TaC/Ti₃SiC₂ increase with the increase of hot pressing temperature; (2) The oxidation resistance of 20% TaC/Ti₃SiC₂ is much higher than that of monolithic Ti₃SiC₂ and 20% SiC/Ti₃SiC₂ composites; (3) The oxidized layers of TaC/Ti₃SiC₂ are composed of two layers. The outer layer is TiO₂. And the inner layer is the mixture of TiO₂, SiO₂ and the eutectoid of TiO₂ and Ta₂O₅.

Key words: TaC; Ti₃SiC₂ ceramics; mechanical properties; oxidation resistance